1873

Pierlot



ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS



DE

LA PILE AU BICHROMATE DE POTASSE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 7 *Août* 1873,

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe

PAR

LÉON PIERLOT

Né à Paris (Seine).

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31.

1873

ECOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur;
Buignet, professeur titulaire.
Planchon, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

M. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.
CHEVALLIER	Pharmacie galénique.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
BOUIS	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLEGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Regnauld.

AGRÉGÉS.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bourgoin.

MM. Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

Nota.—*L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

PREPARATIONS

GALÉNIQUES.

Sirop de Mousse de Corse.
Extrait de Scille.
Tablettes de Bicarbonate de soude.
Pommade mercurielle double.
Teinture d'Opium camphrée.

CHIMIQUES.

Acide sulfureux.
Iodure de potassium.
Kermès.
Calomel.
Sulfate de Quinine.



INTRODUCTION.

De tous les changements opérés dans la disposition de la pile électrique, découverte par Volta, les plus importants furent ceux qui donnèrent naissance aux piles dites à deux liquides et à courant constant. Bien que leur nombre soit grand, je ne citerai que celle de Daniell au sulfate de cuivre, de Growe et Bunsen à l'acide nitrique, et enfin celle de Bunsen au *bichromate de potasse*.

Le travail que je viens soumettre aujourd'hui à l'appréciation de mes juges est une étude sur cette dernière pile. J'ai pu, dans l'ensemble des faits observés, établir le dosage des substances employées dans cette pile, ce qui permet d'obtenir des effets constants et réguliers.

Afin d'exposer, avec méthode, toutes les recherches auxquelles je me suis livré, je diviserai mon travail en six chapitres :

Chap. I. Description de la pile actuelle au bichromate de potasse; ses résultats et ses inconvénients.

Chap. II. Études sur les différents phénomènes qui s'y produisent.

Chap. III. Expérience fondamentale et dosage.

Chap. IV. Propriété de la dialyse produite par les vases poreux.

Chap. V. De la constitution de la liqueur produisant l'effet maximum.

Chap. VI. Application de mes observations aux piles à vase poreux; résultats définitifs.

Résumé et conclusion.

DE

LA PILE AU BICHROMATE DE POTASSE

CHAPITRE Ier.

DESCRIPTION DE LA PILE ACTUELLE AU BICHROMATE DE POTASSE. — SES RÉSULTATS ET SES INCONVÉNIENTS.

Cet élément de pile, imaginé par Bunsen (1), est à deux liquides ou à un seul. Celui à deux liquides se compose d'un vase extérieur contenant de l'eau acidulée au vingtième d'acide sulfurique et d'un vase poreux contenant la dissolution suivante :

Acide sulfurique............	50 gr.
Bichromate de potasse........	50
Eau.......................	900

Cette disposition à deux liquides est peu employée et on ne se sert généralement que de la pile à un seul liquide. Cet élément se compose d'un vase en verre (forme bouteille) contenant une disso-

(1) Ganot, physique, 15e édit.

lution de bichromate et d'acide sulfurique, dans laquelle plonge une lame de zinc placée entre deux plaques de charbon. Pour charger cette pile, il suffit de remplir le vase avec la solution chromique ci-dessus (1). Depuis quelque temps, on trouve dans le commerce le mélange tout préparé de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. 200 gr. de ce mélange suffisent pour un litre d'eau. Le seul avantage de ce produit est d'épargner aux personnes, peu habituées à manier les acides, de se salir; car, si bien fait qu'il soit, ce mélange est loin d'être homogène pour des quantités fractionnées.

J'ai moi-même fait ce produit, et plusieurs précautions sont à prendre : l'acide doit être étendu d'une certaine quantité d'eau pour qu'il ne réagisse pas sur le sel, sans quoi le mélange noircit, ce qui indique une réduction de bichromate; de plus le mélange doit être enfermé dans des flacons bien bouchés et placés à l'abri de l'humidité et de la chaleur.

La pile qui a servi à faire toutes mes expériences contenait 200 gr. de liqueur, et la plaque de zinc représentait une surface totale d'attaque d'environ 29 c. q. Avec le mélange tout préparé et une bobine d'induction n° 3, j'ai obtenu pendant 35 minutes une étincelle dont l'intensité et la longueur allaient toujours en diminuant, jusqu'à ne devenir qu'un point lumineux, et le courant cessait. Après une demi-heure de repos, on pouvait de nouveau avoir une étincelle, mais elle était très-faible. La décroissance du courant m'a été démontrée très-nettement par son action sur l'aiguille aimantée. Les écarts de celle-ci correspondaient assez bien pour la durée avec l'intensité de l'étincelle d'induction. Il était donc facile de contrôler la valeur de cette solution.

---

(1) L'acide du vase extérieur est tout à fait inutile, aussi ne faut-il considérer que la solution à parties égales de sel et d'acide.

Ayant noté avec soin toutes ces observations, j'ai employé la solution indiquée par M. Ganot.

Les proportions étaient pour 200 gr. d'eau :

Acide sulfurique..........	11 gr. 11
Sel chromique...........	11 gr. 11
Eau.........	200

Cette solution pour la même surface d'attaque a donné une étincelle d'induction constante et régulière pendant quelque temps, puis la décroissance alla très-vite, si bien que la durée de la marche du courant était bien inférieure à celle de la solution précédente.

CHAPITRE II.

ÉTUDES SUR LES DIFFÉRENTS PHÉNOMÈNES QUI S'Y PRODUISENT.

Devant de telles inégalités, il était facile de voir qu'il y avait là de nombreuses recherches à faire pour connaître la cause de cette faiblesse continue du courant et pour savoir s'il n'y aurait pas quelques changements à apporter dans la constitution de la liqueur.

Lorsqu'on regarde par transparence ce qui se passe dans la pile quand le zinc est en contact avec le liquide, on constate que l'action chimique a lieu sans que le circuit soit fermé (1); aussi a-t-on adapté à ces piles un système qui permet d'éloigner le zinc du iquide quand l'appareil est au repos. Cette usure du zinc est déjà un grand inconvénient.

Je suppose donc la pile en activité et voici ce que j'ai observé :

1° Si l'extrémité libre du zinc est sur le même plan que celle des charbons, pendant trois à quatre minutes on voit le sulfate de zinc se détacher en solution très-dense de l'électrode négative, mais on ne voit rien apparaître à la surface des charbons, et cependant au fond du vase se manifeste un nuage noir très-léger. J'ai pu constater, en me plaçant sous un jeu de lumière particulier, que, dans le cas qui nous occupe, le sulfate de zinc, en tombant au fond du vase, produisait un appel de liquide qui, au contact des charbons, entraînait le sesquioxyde de chrôme en solution dans la potasse.

(1) Il est d'usage d'employer dans ces piles du zinc ordinaire, mais dans toutes mes expériences je me suis servi de zinc amalgamé, je dirai plus loin pourquoi.

Ce produit, se mêlant au sel de zinc, explique la formation du nuage noirâtre au fond du vase. Peu à peu ce nuage devient épais, monte dans le liquide, par suite du mouvement dont celui-ci est animé, et finit par arriver en contact avec le zinc et les charbons; la pile s'arrête alors quelque temps et semble épuisée. Si l'on frappe sur la table où l'on fait l'expérience, on tasse pour ainsi dire ce produit secondaire, le zinc devient libre, son sulfate peut se détacher facilement, et le courant se manifeste de nouveau. La décroissance dans l'effet produit est donc due à l'interposition du sesquioxyde de chrôme entre les molécules du liquide excitateur. Ces recrudescences du courant sont très-bien indiquées par les écarts brusques de l'aiguille aimantée. Le sesquioxyde de chrôme agit donc comme un corps isolant, et non comme un corps polarisé, ainsi qu'on l'a cru, car j'ai constaté depuis que la polarisation n'avait lieu que par l'excès du bichromate non attaqué. J'ai vu aussi que, si l'on se sert du mélange préparé d'avance, la polarisation n'a pas lieu.

2° Si les extrémités libres des charbons sont plus basses que celle du zinc, on observe un autre phénomène. Dès que le circuit est fermé, le sesqui-oyxde de chrôme se détache sous forme de filaments le long des arêtes des charbons et disparaît dans le liquide, qui prend alors une teinte uniforme de plus en plus foncée. Dans ce cas la pile marche plus longtemps, mais il y a cependant un degré de teinte qui correspond à la décroissance du courant.

M. Ruhmkorff a observé qu'en réduisant la longueur des plaques de zinc à un quart ou à un cinquième de celle du charbon, la pile ne se polarise que lentement et peut fonctionner plus longtemps (1). Cette observation trouve son explication dans le second cas que je viens d'étudier.

MM. Fonvielle et Grenet, qui ont construit une pile au bichro-

(1) Ganot, physique, 15e édit.

mate de potasse, insufflaient de l'air dans le liquide pour détacher des charbons le sesquioxyde de chrôme (1), adhérence qui, d'après ces savants, était cause de l'affaiblissement du courant. Je puis dire en toute certitude que cette supposition est inexacte, puisque ce sesquioxyde est soluble dans la potasse; fait que ces auteurs signalent sans s'y arrêter (2). Le service que l'insufflation rendait à la pile, était tout simplement de mêler dans le liquide, d'une façon homogène, la solution sesqui-chromique. J'ai en effet constaté que, si l'on remue légèrement et constamment le liquide de la pile, le résultat est le même que celui qu'on obtient en employant des plaques de charbon plus longue, que celle du zinc.

Il y avait donc un moyen bien simple de modifier cette pile, c'était de la construire de façon qu'elle représentât une colonne liquide très-haute; un semblable appareil n'est pas très-commode il est vrai, mais il n'y en a pas d'autre.

---

(1) Dupiney de Vorepierre, Encyclopédie universelle.

(2) D'après ces auteurs, la solubilité de l'oxyde de chrôme a lieu non dans la potasse, mais dans le liquide chargé de bichromate qui l'environne.

CHAPITRE III.

EXPÉRIENCE FONDAMENTALE ET DOSAGE.

En voulant contrôler une dernière fois toutes ces expériences, je fus témoin d'un fait extraordinaire, par suite de la manière dont je chargeai la pile. C'est sur cette expérience que repose le reste de mon travail.

Je versai dans le vase de la pile les 200 gr. d'eau pure qu'il contenait, puis, pesant 40 gr. du mélange dont j'ai déjà parlé, je les fis tomber dans le liquide: de l'acide et du sel s'étaient dissous en petite quantité en traversant le liquide, car la plus grande partie du mélange était allée au fond du vase. J'eus soin de ne pas remuer, pensant que, sous l'action du courant, la solution se ferait d'elle-même et j'introduisis dans le liquide le zinc et les charbons : la communication avec la bobine d'induction une fois établie, je fus étonné de voir une étincelle d'une intensité soutenue pendant près d'une heure. Au bout de ce temps, le courant diminua d'intensité, et je vis que le sesquioxyde de chrôme recouvrait le fond du vase et maintenait l'acide et le sel en dehors de l'action ; de plus ce sesquioxyde ne se mêlait pas au liquide comme précédemment. J'imprimai alors à l'appareil un mouvement rapide de rotation et le liquide formant, en tourbillonnant, vis d'Archimède, soutira du fond du vase à travers cet obturateur sesquichromique, une nouvelle quantité d'acide et de sel, qui, en arrivant au contact du zinc, ranimèrent le courant, et je pus obtenir ainsi pendant *cinq* heures une étincelle constante et régulière, malgré le sesquioxyde qui se ormait.

Ainsi, avec la solution faite normalement, l'étincelle était médiocre sous tous les rapports, et avec cette solution incomplète, mais successive, on obtenait un résultat aussi remarquable que surprenant. Il y avait là de quoi éveiller mon attention, et, laissant de côté la construction de l'appareil, mes efforts se portèrent à résoudre ce nouveau problème.

De cette expérience on pouvait conclure qu'il ne fallait pas que le zinc et les charbons fussent plongés dans une grande quantité de solution, mais que les substances arrivassent au contact du zinc en quantités voulues et d'une façon constante et régulière. Après avoir changé les doses d'acide, d'eau et de sel, j'observai que la colonne liquide qui agissait était celle qui se trouvait comprise entre le zinc et les deux charbons, et que le reste n'était qu'une réserve : par conséquent en faisant une solution saturée, il était évident que l'action devait être soutenue et régulière. Je modifiai alors de la façon suivante la solution indiquée par M. Ganot : 100 gr. de liqueur exigent pour être saturés 10 gr. de sel chromique; pour cette dernière quantité il faut 10 gr. d'acide donc on avait une solution composée de :

Eau..........................	90
Acide.........................	10
Liqueur acide..................	100
Sel chromique..................	10

Je versai cette liqueur dans un vase à expérience, et j'obtins une étincelle constante et régulière pendant 45 minutes. Bien que ce résultat fût supérieur à ceux que j'avais déjà observés, j'étais loin avec ce dosage de produire l'effet obtenu tout à l'heure.

CHAPITRE IV.

PROPRIÉTÉ DE LA DIALYSE PRODUITE PAR LES VASES POREUX.

La durée du courant électrique étant presque nulle dans ces conditions, je voulus cependant trouver aussi exactement que possible la durée maxima du courant produit par cette liqueur; mais, pour arriver à ce résultat, il fallait renoncer à la pile à un seul liquide. Là m'attendaient de nouveaux obstacles.

En versant une solution de bichromate dans un vase poreux placé dans un vase en verre contenant de l'eau pure, je vis qu'au bout de très-peu de temps le liquide extérieur se colorait par le sel chromique qui traversait les pores du vase. Rapprochant ce phénomène de l'observation faite dans la physique de M. Ganot, que le zinc se polarise très-rapidement dans ces conditions, je ne poursuivis pas mes recherches avec le vase poreux de la pile. Me rappelant alors la disposition de l'appareil Bocquillon pour la galvanoplastie, je pensai pouvoir ici en tirer parti; mais je dus y renoncer. Cependant, en regardant de plus près, je vis que le liquide n'avait pas la coloration ordinaire de la solution chromique, je disposai alors l'expérience autrement, et je vis que le bichromate de potasse, en se dialysant, changeait de propriété.

Ainsi, en faisant dialyser à travers un triple de papier dialyseur (parchemin végétal) une solution de bichromate acidulée à l'acide sulfurique, on voit d'abord l'acide passer sous forme de stries très-denses puis des filaments jaunâtres se forment à la longue, descendent au fond du vase jusqu'à ce qu'ils se trouvent en assez grande quantité pour le recouvrir et colorent le liquide en jaune d'or de bas en haut. Si on arrête l'expérience en ce point, un zinc et un cuivre,

plongeant dans la liqueur, n'offrent aucune action chimique tant que le circuit est ouvert ; mais, celui-ci une fois fermé, on voit alors l'hydrogène se dégager sur le cuivre comme s'il n'y avait pas de sel chromique. Le cuivre même n'est pas attaqué dans cette liqueur, ce qui n'a pas lieu avec la solution normale. Si on laisse la dialyse continuer ses effets, au bout d'un temps plus ou moins long, suivant les quantités de matières employées, on voit de nouveaux filaments rougeâtres descendre dans le liquide en colorant celui-ci de haut en bas. Dans ces conditions, le zinc donne lieu à une action énergique, et la liqueur se décompose rapidement ; le cuivre y est rongé tout en s'oxydant. Sous l'influence de la dialyse, le bichromate se dédoublerait donc, et cependant, si on fait dialyser le sel seul, pour obtenir la liqueur jaunâtre qui représenterait le chromate neutre, en y versant de l'acide sulfurique, aucune réaction n'a lieu.

D'ailleurs je me contente pour le moment de signaler ces faits et d'en tirer, pour la pile, tout le profit possible, me réservant de revenir plus tard sur ces propriétés de la dialyse. Je dois constater ici, que, dans ces conditions, avec très-peu de bichromate, le zinc ne se polarise jamais, ce qui est un très-grand avantage.

CHAPITRE V.

DE LA CONSTITUTION DE LA LIQUEUR PRODUISANT L'EFFET MAXIMUM.

Cette expérience démontre clairement que la polarisation n'est due qu'à la présence d'une trop grande quantité de sel chromique. Comme, dans la liqueur qui comporte des parties égales d'acide et de sel, le zinc se polarise, on est en droit de conclure que même dans ces conditions il y a trop de bichromate.

Du reste j'avais déjà remarqué que du papier bleu de tournesol trempé dans le liquide de la pile, après épuisement de celle-ci, n'indiquait plus une réaction acide, mais offrait une coloration particulière provenant du sel en excès. Rapprochant ces observations de ce qui s'était passé dans l'expérience de la solution incomplète, je constatai qu'il y avait une certaine relation. Je me mis alors à rechercher la quantité réelle de sel qui pourrait donner une solution capable de fournir un courant d'une durée maxima.

Dans un vase à expérience contenant 90 gr. d'eau et 10 gr. d'acide, je mis 1 gr. de sel; l'effet produit sur un moteur en communication avec cette pile, n'ayant plus lieu, j'ajoutai un second, puis un troisième gramme; mais il y avait encore de l'acide et cependant en ajoutant un quatrième gramme, le tournesol indiquait un excès. La quantité réelle était donc comprise entre 3 et 4 grammes, c'est-à-dire représentait à peu près le tiers de l'acide.

Il aurait été facile de trouver par le tâtonnement la quantité exacte, mais le procédé me praraissant un peu long, j'eus recours au calcul. Connaissant en effet la quantité d'acide anhydre contenu dans 10 gr. d'acide monohydraté et la quantité d'hydrogène que cet acide peut dégager, on trouve que la quantité de sel chromique

capable de fournir l'oxygène nécessaire pour neutraliser cet hydrogène est 10 gr. 053.

Mais nous avons vu que le mélange à parties égales ne valait rien, qu'il y avait une grande perte de sel et que le zinc se polarisait ; de plus dans l'expérience citée plus haut, j'ai fait voir que la quantité réelle de bichromate était comprise entre 3 et 4 gr., c'est-à-dire une quantité trois fois moins forte, ce qui reviendrait à dire que la quantité d'oxygène dégagé serait trois fois plus grande. Si donc on fait le calcul avec 72 d'oxygène et non 24 comme le comporte la formule, on trouve que la quantité de bichromate nécessaire est précisement : 3 gr. 35.

Cette quantité une fois trouvée, je vis immédiatement que mon but était atteint et que par ce dosage la liqueur fournirait un courant constant. En effet, les quarante grammes de mélange que j'avais employés en principe étaient loin d'être constitués à parties égales, car je me suis assuré depuis qu'à la longue ce produit se modifie beaucoup.

Je fis alors la liqueur de la façon suivante :

Pour 10 gr. de bichromate il faut 30 gr. d'acide, ce qui fait en tout 40 gr. de mélange ; mais comme ces 10 gr. saturent 100 gr. de liquide, j'ajoutai aux 30 gr. d'acide 70 gr. d'eau et j'eus ainsi une liqueur qui, au contact du zinc, a donné une étincelle de $0^{m},003^{m}$ pendant *cinq* heures consécutives avec la bobine d'induction N° 3. J'étais donc arrivé à reconstituer la liqueur de l'expérience fondamentale, mais cette fois pour agir seule.

Dans ces conditions le zinc doit être amalgamé et son usure est presque nulle Auparavant le zinc s'usait en bizeau, ici il s'use sur toute l'épaisseur.

CHAPITRE VI.

APPLICATION DE MES OBSERVATIONS AUX PILES A VASE POREUX. — RÉSULTATS DÉFINITIFS.

La liqueur obtenue, restait à trouver le moyen d'empêcher le zinc même amalgamé de la décomposer en restant en contact; il fallait à tout prix opérer avec des liquides séparés. Le procédé employé par M. Callaud dans sa modification de la pile de Daniell ne pouvait servir ici, à cause de la diffusibilité trop grande du sel chromique. Ne pouvant y réussir je repris la pile à vase poreux et malgré les phénomènes de dialyse qui s'y produisent, l'usure de la liqueur est de beaucoup amoindrie. Cette pile dans ces conditions a de très-grands avantages sur celle à l'acide nitrique, en ne répandant pas d'odeur et en ayant une marche plus longue et surtout plus régulière.

Pour monter cette pile on opère de deux façons, suivant que l'on se sert d'une pile à vase poreux ou à un seul liquide :

1° Dans le cas de la pile à un seul liquide, il suffit de faire une solution saturée comme je l'indique dans le chapitre précédent. Cette pile est excessivement énergique, mais aux dépens de la durée qui peut varier selon la quantité de matière employée.

2° Dans le cas de la pile à vase poreux, on mesure une fois pour toutes la quantité de liquide que peut contenir l'élément. Le liquide étant acidulé au dixième ou au vingtième, selon les besoins, on le verse dans les deux vases et on fait tomber dans le vase poreux, sans autre précaution, le bichromate grossièrement concassé, dans le rapport de 3.35 de sel pour 10 d'acide. Au bout de quelques jours on voit le liquide devenir de plus en plus vert, puis finir par être noir, ce qui n'empêche pas cette pile de fonctionner très-longtemps.

J'ai fait l'expérience avec une sonnerie électrique placée à une porte, le courant ayant à parcourir environ soixante mètres et la pile a duré plus d'un mois.

Je ne parlerai pas de ses effets calorifiques, ils sont trop connus, mais je dirai qu'avec 45 ou 50 éléments moyens, on peut obtenir une lumière très-intense quoique de peu de durée à la fois, mais pouvant se répéter par intervalles pendant plusieurs jours, surtout si l'on se sert de baguettes de braise au lieu de charbon de cornue. Ces éclairs, dont le maximum de durée peut être de 5 à 10 minutes avec un régulateur (non mis en mouvement par le courant lui-même), rendront sans aucun doute de très-grands services dans les expériences de chimie, dans les reproductions photographiques, en un mot, chaque fois qu'un effet ne peut se produire que sous l'influence d'une lumière subite.

RÉSUMÉ.

Je me suis efforcé d'exposer aussi nettement que possible les phénomènes divers qui se produisent dans la pile au bichromate de potasse. J'ai montré que l'affaiblissement de la pile était dû à la trop grande quantité de sel employé; que le rapport entre le sel et l'acide était de 3,35 à 10; que dans ces conditions on avait une pile très-énergique, de longue durée, offrant une usure de zinc presque insignifiante, ce qui n'avait pas lieu dans la pile de M. Bunsen; et de plus que le zinc ne se polarisait jamais.

Tels sont les travaux auxquels je me suis livré, peut-être permettront-ils de construire des appareils plus puissants.

En attendant, si je puis avoir le suffrage de mes juges pour le travail que je leur présente, ce sera pour moi un encouragement pour l'avenir.

Vu : Bon à imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de pharmacie,

BUSSY.



Vu : Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le-Prince, 31.